

## THERMALLY STABILIZED POSITIVE RESIST AND PREPARATION OF THERMALLY STABLE RELIEF STRUCTURE USING SAME

**Patent number:** JP56027140

**Publication date:** 1981-03-16

**Inventor:** HERUMUUTO AANE; EBAAHARUTO KIYUUN;  
ROORANTO RUPUNAA

**Applicant:** SIEMENS AG

**Classification:**

- **international:** C08G73/06; G03C1/52; G03C1/72; G03F7/08;  
H01L21/302

- **European:**

**Application number:** JP19800106310 19800801

**Priority number(s):** DE19792931297 19790801

**Also published as:**

-  EP0023662 (A)
-  US4395482 (A)
-  US4339521 (A)
-  DE2931297 (A)
-  EP0023662 (B)

Abstract not available for JP56027140

Abstract of corresponding document: **US4339521**

The invention relates to heat-resistant positive resists based upon precursor stages of highly heat-resistant polymers and light-sensitive diazoquinones, as well as to a method for preparing heat-resistant relief structures of such positive resists. The positive resists of the type mentioned are developed in such a manner that they are heat-resistant as well as have a long storage life and are easily processed. The invention provides for the use of oligomer and/or polymer precursor stages of polyoxazoles in the form of polycondensation products of aromatic and/or heterocyclic dihydroxydiamino compounds and dicarboxyl acid chlorides or esters. The positive resists according to the invention are suitable especially for applications in microelectronics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 特許公報 (B2)

平1-46862

⑬ Int. Cl.

G 03 C 1/72  
C 08 G 73/06  
G 03 F 7/08  
H 01 L 21/302

識別記号

321  
103

庁内整理番号

7267-2H  
8830-4J  
8223-5F

⑭ ⑮ 公告 平成1年(1989)10月11日

発明の数 2 (全8頁)

⑯ 発明の名称 熱安定性ポジチプレジスト及びこのポジチプレジストを使用する熱安定性レリーフ構造体の製造方法

⑰ 特願 昭55-106310

⑯ 公開 昭56-27140

⑰ 出願 昭55(1980)8月1日

⑯ 昭56(1981)3月16日

優先権主張 ⑰ 1979年8月1日⑯ 西ドイツ(DE)⑯ P2931297.8

⑰ 発明者 ヘルムート・アーネ ドイツ連邦共和国レツテンバッハ・ハイデシュトラーゼ6

⑰ 発明者 エバーハルト・キューン ドイツ連邦共和国ヘムホーフエン・ベルクシュトラーゼ32

⑰ 発明者 ローラント・ルブナー ドイツ連邦共和国レツテンバッハ・ブーヒエンリング15

⑰ 出願人 シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国ベルリン及ミュンヘン(番地なし)

⑰ 代理人 弁理士 富村 深  
審査官 鐘尾 宏紀

⑯ 参考文献 特開 昭54-60918 (JP, A) 特開 昭52-13315 (JP, A)

1

2

## ⑰ 特許請求の範囲

1 高い熱安定性のポリマーの前駆物質及び感光性ジアゾキノンをベースとする熱安定性のポジチプレジストにおいて、このポジチプレジストがポリオキサゾールのオリゴマー及び/又はポリマー前駆物質を、芳香族及び/又は複素環式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロリド又は一エステルとからの重縮合生成物の形で含むことを特徴とする熱安定性ポジチプレジスト。

2 ポリマー前駆物質が3,3'-ジヒドロキシベンジジン及びイソフタル酸ジクロリドから成る縮合生成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジチプレジスト。

3 ポリマー前駆物質が3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及びテレフタル酸ジクロリドから成る縮合生成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジチプレジスト。

4 ジアゾキノンが $\beta$ ,  $\beta$ -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-ブロパンのビス-ナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エ

ステルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のポジチプレジスト。

5 ジアゾキノンがN-デヒドロアビエチル-6-ジアゾ-5(6)-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のポジチプレジスト。

6 ポリマー前駆物質対ジアゾキノンの重量比が10 1:20~20:1であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載のポジチプレジスト。

7 ポリオキサゾールのオリゴマー及び/又はポリマー前駆物質を芳香族及び/又は複素環式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロリド又は一エステルとからの重縮合生成物の形で含む、前記の前駆物質及び感光性ジアゾキノンをベースとする熱安定性のポジチプレジストを層又は箔の形で基材に設け、活性線でマスクを通して露光するか又は光、電子又はイオンビームを導くことによつて照射し、露光又は照射された層又は箔

部分を溶解又は除去し、その際得られたレリーフ構造体を熱処理することを特徴とする熱安定性レリーフ構造体の製造方法。

8 ポジチプレジストを有機溶剤に溶かして基材に配設することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の方法。

9 溶剤としてN-メチルピロリドンを使用することを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

10 ガラス、金属、プラスチック又は半導電性の材料から成る基材を使用することを特徴とする特許請求の範囲第7項ないし第9項のいずれか1項に記載の方法。

11 レリーフ構造体を200°C以上の温度に加熱することを特徴とする特許請求の範囲第7項ないし第10項のいずれか1項に記載の方法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は高い熱安定性のポリマーの前駆物質及び感光性シアゾキノンをベースとする熱安定性のポジチプレジスト、及びこの種のポジチプレジストから熱安定性のレリーフ構造体を製造する方法に関する。

熱安定性又は高い熱安定性のフォトレジストは特に半導体の組織化及びドーピングの最新処理法に、すなわちプラズマ腐食又は反応性イオン腐食のような乾式腐食処理にまたイオン注入処理に必要とされる。この場合レジスト材料並びに相応するレリーフ構造体は高い温度で分解してはならず、レリーフ構造体の寸法に例えば軟化又はひずみによる偏差が生じてもいけない。

ノボラックをベースとするこの種の従来のポジチプレジストは高められた熱要求に対して部分的に適応するにすぎない。すなわちこのレジストは限られた熱形状安定性を有するにすぎない。その結果処理精度は阻害され、縁コントラスト、超微細構造化、高い腐食比及びドーピング比のようなこの処理法の利点がマイナスに作用する。

熱安定性のネガチプレジストは例えば米国特許明細書第3957512号、同第4045223号、同第4088489号及びRe.30186号から公知である。このネガチブとして作用するフォトレジストは高い熱安定性のレリーフ構造体を製造するのに極めて適したものであるが、ネガチプレジストに固有の欠点が存在する。ネガチプレジストに比していわゆ

るポジチプレジストは特に高い分解能、短い露光時間、水-アルカリ性現像剤の使用可能性（これは生態学的にまた経済的に有意義である）及び酸素の存在が露光時間に影響を及ぼさないという事実によつて特徴づけられる。

感光性o-キノンジアジド（o-ジアゾキノン）又はo-ナフトキノンジアジド（o-ジアゾナフトキノン）及びポリアミドカルボン酸を、芳香族二無水物と芳香族ジアミン化合物とからの重総合生成物の形で包含する熱安定性のポジチプレジストは米国特許第4093461号明細書から公知である。この場合上記明細書においてポリアミック酸として示されているポリアミドカルボン酸はポリマー前駆物質、すなわちポリイミドの（ポリマー一）前駆物質である。

ところで公知のポジチプレジスト組成物は一定の限度内で貯蔵可能であるにすぎない。それというのもジアゾキノンは酸の存在で極めて限られた貯蔵安定性を有するにすぎないからである。更にそのフォトレジストのアルカリ腐食液に対する安定性も不十分である。またフォトレジストの露光された部分と露光されなかつた部分との溶解度差は極めて僅かである。

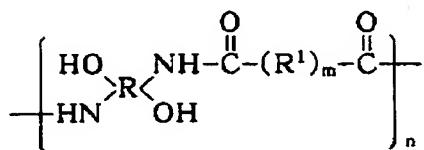
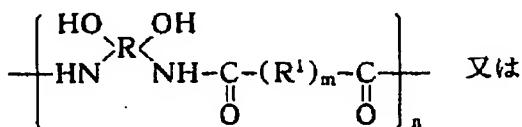
本発明の目的は、熱安定性であると同時に貯蔵可能で良好に処理することのできる前記形式のポリマー前駆物質を含有するポジチプレジストを得ることにある。

この目的は本発明によれば、ポジチプレジストがポリオキサゾールのオリゴマー及び/又はポリマー前駆物質を、芳香族及び/又は複素環式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロリド又は一エステルとからの重総合生成物の形で含むことによつて達成される。

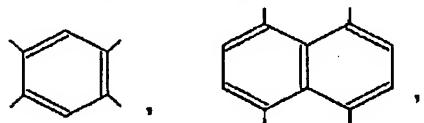
本発明によるポジチプレジストは550°Cまでの温度で安定である。従つてこのレジストは最近の乾式腐食法及びイオン注入法で設定される高度な要求に適応する。更にこのポジチプレジストはアルカリ性の湿式腐食法に使用することができる。またこのものはレジスト液の形でもまた乾燥レジストとして、すなわち支持材料の使用下に例えば箔の形で使用することもできる。これらのレジストは特にマイクロエレクトロニクスの分野（超微細構造化されたパターンの製造）で使用するのに適している。

本発明によるポジチプレジストに、ポジチプレジストで常用の添加剤例えは安定剤、染料又は増感剤及び接着助剤を加えることもできる。

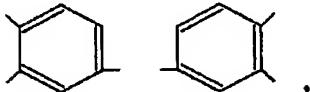
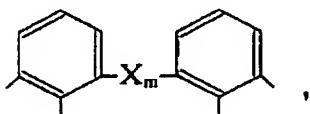
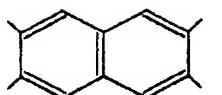
本発明によるポジチプレジストに含まれるポリオキサゾールの前駆物質はポリアミドアルコール、特にポリアミドエノールである。これらの前駆物質は次の構造を有するものが有利である。



式中  $n$  は 2 ~ 約 100 の数であり、  $m$  は 0 又は 1 である。基 R は次のものを表すことができる。



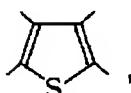
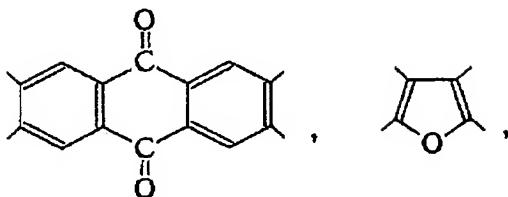
\*



5

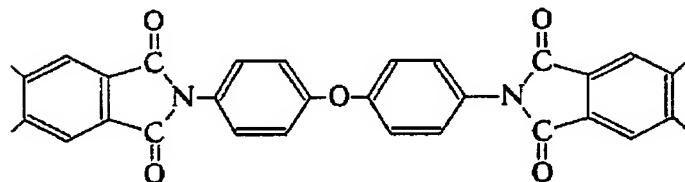
10

15

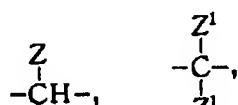
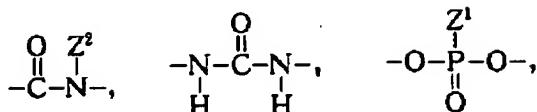
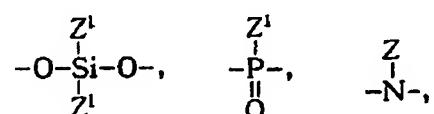
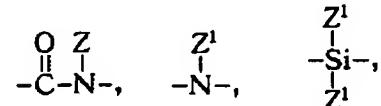
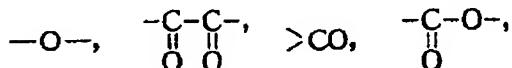


20

\*

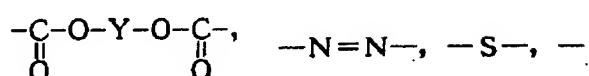
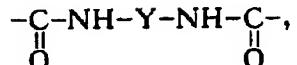


この場合  $m$  は 0 又は 1 であり、 X は次のものを表す。



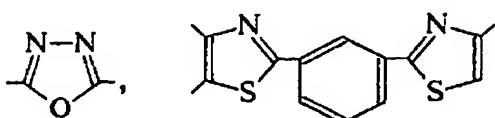
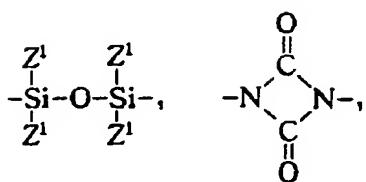
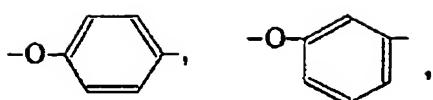
35

40

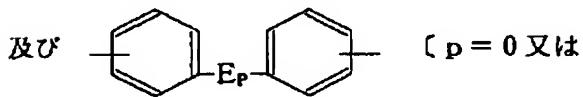
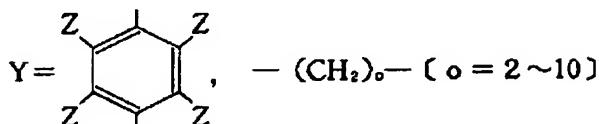


SO -, - SO2 -, - SO2 NH -,

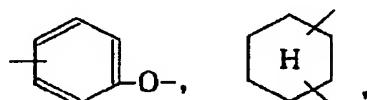
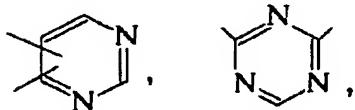
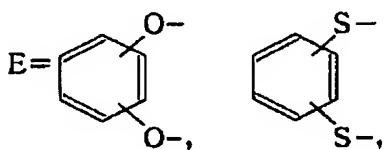
7



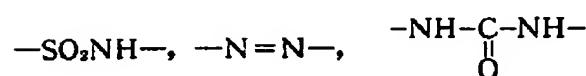
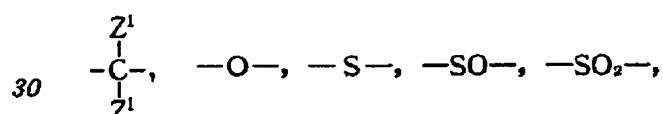
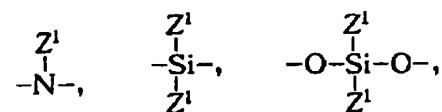
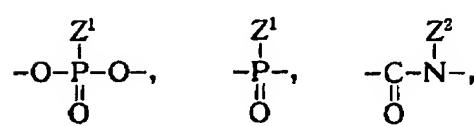
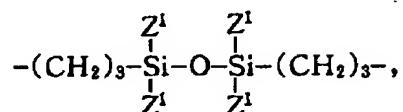
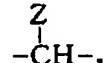
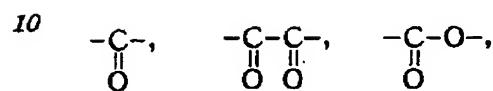
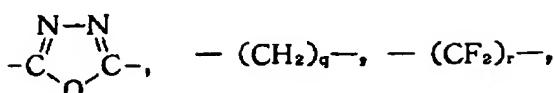
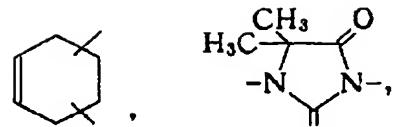
他の基は次の通りである。



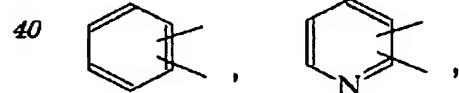
1)  $Z = H$  又は炭素原子数 1~6 のアルキル、 $Z^1 = 25$  炭素原子数 1~10 のアルキル、又はアリール。  
 $Z^2 =$  アリール又はヘテロアリール。

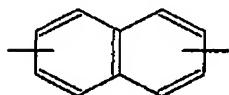
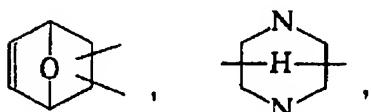
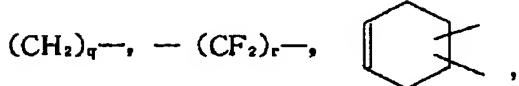
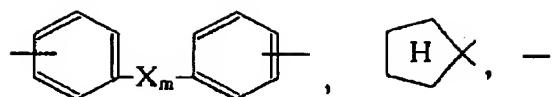


8



35 この場合  $q = 2~14$ 、及び  $r = 2~18$  であり、  
 $Z^1$  及び  $Z^2$  は前記のものを表す。  
 基  $R'$  は次のものを表すが、この場合 H 原子は  
 Cl 又は Br によって置換されていてもよい。





この場合  $m=0$  又は  $1$ ,  $q=2 \sim 14$ ,  $r=2 \sim 18$  である。Xは前記のものを表す。

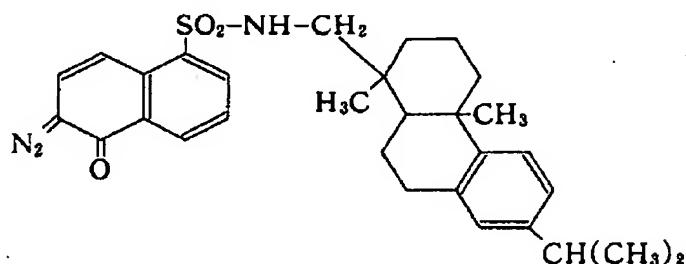
オリゴマー又はポリマーのポリオキサゾール前駆物質は、すでに記載したように、芳香族又は複素環式のヒドロキシル基含有ジアミン、及びジカルボン酸クロリド又は一エステルから製造される。有利には芳香族ジアミン及び芳香族ジカルボン酸誘導体を使用するが、この場合フェノール系OH基を有するジアミンが優れている(ジアミノジフェノール)。特に適当なジアミノジフェノールは、3, 3-ジヒドロキシベンジジン及び3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニル\*

\*エーテルであり、特に適当なカルボン酸誘導体はイソフタル酸ジクロリド及びテレフタル酸ジクロリドである。

ポリオキサゾール前駆物質は熱処理によつて極めて簡単に高い熱安定性のポリオキサゾールに変えることができる。ポリオキサゾールは空気及び窒素中で約550°Cまでの温度で安定であり、溶剤、酸及び特に苛性アルカリ溶液に対して優れた化学抵抗性を有する。

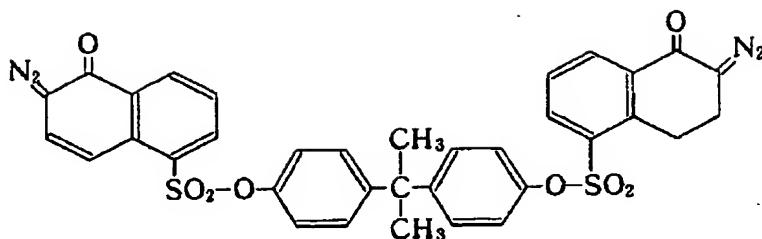
10 感光性ジアゾキノン(○-キノン-及び○-ナフトキノンジアジド)は例えば米国特許明細書第2767092号、第2772972号、第2797213号、第3046118号、第3106465号、第3148983号及び第3669658号から公知である(これに関する特許は更にW.S.De Forest 著、「Photoresist」、Mc Graw Hill Book Company 社版、New York 在、1975年、第48頁～第55頁参照)。

本発明によるポジチプレジストでは特に、水-アルカリ性溶液に不溶性、すなわち極めて疎水性でまた露光後水-アルカリ性現像剤に極めて顕著に溶解するジアゾキノンを使用することが有利である。更にジアゾキノンはオリゴマー又はポリマー-ポリオキサゾール前駆物質と良好な相容性を有するべきであり、特にレジスト組成物から晶出するものであつてはならない。上記特性を有する特に優れたジアゾキノンには例えば次の化合物が属する。N-デヒドロアビエチル-6-ジアゾ-5-[6]-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミド



及びβ, β-ビース-(4-ヒドロキシフェニル)-  
-ブロパンのビス-ナフトキノン-(1, 2)-

ジアジド-1-(2)-5-スルホン酸エステル



その他の化合物は例えば次のものである。N—デヒドロアピエチル—3—ジアゾー4(3)—オクソ—1—ナフタリンスルホンアミド、N—デヒドロアピエチル—5, 6, 7, 8—テトラヒドロ—4—ジアゾー3(4)—オクソ—2—ナフタリンスルホンアミド及びN—デキストロビマリル—3—ジアゾー4—オクソ—15—シクロヘキサジエン—1—スルホンアミド。

熱安定性レリーフ構造体を製造するには、本発明によるポジチプレジストを層又は箔の形で基板に設け、活性線でマスクを通して露光するか又は光、電子又はイオンビームを導くことによって照射する。引続き露光又は照射された層又は箔部分を溶解又は除去し、次いでその際得られたレリーフ構造体を熱処理する。

フォトレジストは有利には有機溶剤に溶かして基材に設けることができる。このレジスト溶液を製造するためジアゾキノンを、N—メチルビロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド又は同様の溶剤（固体物質として又は前記溶剤の一つに溶けた溶液として）中のオリゴマー又はポリマー前駆物質の溶液と混合させることができる。溶剤としてはN—メチルビロリドンを使用することが有利である。オリゴマー並びにプレポリマー対ジアゾキノンの重量比は一般に1:20~20:1、有利には1:10~10:1である。

レジスト溶液の濃度は、公知被覆法例えは遠心塗布法、浸漬法、噴露法、ブラシ掛け法又はローラ塗布法により0.01μmから数百μmまでの層厚が得られるように調整することができる。例えは遠心塗布法の場合、均一かつ良好な表面品質を得るには毎分300~10000回転で1~100秒間実施することが好ましい。特にガラス、金属、プラスチック又は半導電性材料から成る基材に設けられたフォトレジスト層からは室温又は高めた温度で、有利には50~120°Cの温度で溶剤を除去することができる。この場合真空中でも処理することができる。

る。

放射線照射層又は箔部分と未照射部分との可溶性差を十分に大きくするには、本発明によるポジチプレジストの場合（500W高圧水銀灯を使用した際）使用したレジスト組成物及び層厚に応じて1~600秒の露光時間で十分である。

露光後、層又は箔の露光された部分を水—アルカリ性現像剤で溶解する。現像剤は強酸及び弱酸のアルカリ金属塩、例えは炭酸ナトリウム及び磷酸ナトリウムを含むことができるが、水酸化ナトリウム及び有機塩基例えはビペリジン及びトリエタノールアミン並びに表面活性物質を含んでいてもよい。一般に現像剤は有利な有機塩基約0.01~25%を含む。現像時間は経験的に認められ、室温で約5~190秒である。

本発明によるポジチプレジストを用いた場合、コントラストに富んだ像、すなわち熱処理により高い熱安定性で、酸及び特に苛性アルカリ液に対して極めて抵抗性のポリマーに変わるレリーフ構造体が得られる。一般に220~500°Cの温度が選択されるが、有利なのは300~400°Cの温度で熱処理することである。熱処理時間は一般に30分であり、この場合窒素並びに空気の存在下で着色は認められない。レリーフ構造体の縁鮮銳度及び寸法精度は熱処理により実際に影響を受けない。更にレリーフ構造体の良好な表面品質は熱処理に際して層厚が失なわれるにもかかわらず維持することができる。

本発明によるフォトレジストのアルカリ腐食に対する抵抗は特に顕著である。こうして金属基材にレリーフ構造体がもたらされるか又は、有利にはアルミニウムから成る金属支持箔を溶解させることにより、箔又は構造化箔を製造することができる。

本発明方法により製造されたレリーフ構造体は半導体構成素子上の不働態層、薄膜及び厚膜回路、多層回路上の耐ろう層、層回路の構成要素と

しての絶縁層、及び導電性及び／又は半導電性及び／又は絶縁性基材への微細化絶縁層を製造するため特にマイクロエレクトロニクスの分野でか又は一般に基材の微細構造化に使用することができる。

高い熱安定性のレリーフ構造体は湿式及び乾式腐食処理、無電流又は電気金属析出及び蒸着処理用のマスクとして、並びにイオン注入用のマスクとして、更に電気工学分野での絶縁層及び保護層として使用することができる。このレリーフ構造体は液晶ディスプレイにおける配向層として、また例えば螢光スクリーン、特にX線イメージアンプリファイヤにおける表面走査に有利に使用することができる。

次に本発明を実施例により詳述する。

#### 例 1

個々の成分を混合することによって次の組成のフォトレジスト溶液、すなわち3,3'-ジヒドロキシベンジジン及びイソフタル酸クロリドとから製造したポリベンゾキサゾール前駆物質(「Polymer Letters」第2巻、1964年、第655頁参照)17重量部、 $\beta$ ,  $\beta$ -ビースー(4-ヒドロキシフェニル)一ブロパンのピスナフトキノン(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル8重量部の溶液を沪過し、次いで毎分2000回転でヘキサメチルジシラザンで被覆されたアルミニウム箔上に遠心塗布する。真空下に60°Cで2時間乾燥した後、層厚は13μmに達する。次いで500Wの高圧水銀灯を用いて接触マスクを通して6分間露光する。10%磷酸ナトリウム水溶液を用いて2分間現像した後、構造鮮明なレリーフ像が得られる。

$\beta$ ,  $\beta$ -ビースー(4-ヒドロキシフェニル)一ブロパンのピスナフトキノン(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル8重量部の溶液を沪過し、次いで毎分2000回転でヘキサメチルジシラザンで被覆されたアルミニウム箔上に遠心塗布する。真空下に60°Cで2時間乾燥した後、層厚は13μmに達する。次いで500Wの高圧水銀灯を用いて接触マスクを通して6分間露光する。10%磷酸ナトリウム水溶液を用いて2分間現像した後、構造鮮明なレリーフ像が得られる。

#### 例 3

N-メチルピロリドン20容量部に溶けた例1に記載したポリマー前駆物質2重量部及び例1によるジアゾナフトキノン0.4重量部の溶液を毎分

2000回転でアルミニウム箔に遠心塗布する。真空中で乾燥した後(60°Cで90分間)、厚さ1.5μmの層が得られる。500Wの高圧水銀灯を用いて接触マスクを通して10秒間露光し、次いで2.5%磷酸ナトリウム溶液で現像(15秒間)した後、高度に溶解した(≤2.5μm)層鮮明なレリーフ構造体が得られる。

#### 例 4

例3によるフォトレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザンで被覆されたシリコンウエア上に厚さ3.6μmのフィルムとして遠心塗布する。

500Wの高圧水銀灯を用いてテストマスクを通して6秒間露光し、2.5%磷酸ナトリウム溶液で15秒間現像した後、構造鮮明なレリーフ構造体が溶解度2~2.5μmで得られる。300°Cで1時間熱処理した後、層厚は2.5μmに低下し、更に400°Cで30分間加熱した後、2.2μmに下がる。レリーフ構造体の溶解性、付着力及び着色度は熱処理によって影響されることはない。

#### 例 5

例2に記載したレジスト溶液を毎分1000回転でアルミニウム上に厚さ22μmのフィルム状に遠心塗布し、500Wの高圧水銀灯で25分間像に応じて露光し、次いで10%磷酸ナトリウム溶液で4分間現像する。4~6分後に構造化した箔を基材から除去することができる。

#### 例 6

例1により製造したフォトレジスト溶液を毎分500回転でアルミニウム箔に厚さ1.5μmのフィルム状に遠心塗布し、乾燥し、500Wの高圧水銀灯を

#### 例 2

N-メチルピロリドン80容量部に溶けた例1によるポリベンゾキサゾール前駆物質20重量部及び

用いて接触マスクを通して5秒間露光し、その後5%磷酸ナトリウム溶液で45秒間現像する。ポリベンゾキサゾールレリーフ構造体を有する例1に応じて熱処理したアルミニウム箔を室温で2分間5%水酸化ナトリウム溶液中に入れる。その際アルミニウム基板は腐食されるが、ポリベンゾキサゾールレリーフ構造体は表面品質及び付着力に悪影響を及ぼされることはない。

## 例 7

例6に記載したアルミニウム上のレリーフ構造体を、濃磷酸800容量部、濃硝酸50容量部、濃酢酸50容量部及び脱イオン化水100容量部から成る酸浴に2分間浸漬することにより、アルミニウムに深さ8μmの構造体が施される。

## 例 8

N-メチルビロリドン20容量部中の例1に記載したポリベンゾキサゾール前駆物質2重量部及びN-デヒドロアビエチル-6-ジアゾ-5(6)-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミド0.6重量部から成るポジチプレジスト溶液を毎分1000回転で、ヘキサメチルジシラザンで前処理したアルミニウム箔に遠心塗布し、その後真空中で60°Cで1時間乾燥する。500Wの高圧水銀灯を用いてマスクを通し2秒間露光した後、2.5%の磷酸ナトリウム水溶液を用いて30秒間浸漬現像すると、縁鮮明なレリーフ構造体が得られる。溶解度は層厚1.6μmの場合、約1.8μmである。